
LIETTEEN KÄSITTELYSSÄ KÄYTETTYJEN KOAGULANTTIEN VAIKUTUS MÄDÄTYSPROSESSIIN



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

HAMK
HÄMEEN AMMATTIKORKEAKOULU

Ammattikorkeakoulun opinnäytetyö
Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma

Hämeenlinna, syksy 2014

Sari Kopsala



VISAMÄKI

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma
YmpäristöbiotekniikkaEuroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Tekijä	Sari Kopsala	Vuosi 2014
Työn nimi	Lietteen käsittelyssä käytettyjen koagulanttien vaikutus mädätysprosessiin	

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyö liittyi helmikuussa 2013 alkaneeseen EAKR-hankkeeseen ”Biojätteistä ja lietteistä kestävää toimintaa” (Bioliike), jota rahoitetaan Etelä-Suomen EAKR-ohjelmasta. Tässä opinnäytetyössä selvitettiin jätevedenpuhdistuksessa käytettyjen apuaineiden, erityisesti koagulanttien vaikutusta mädätysprosessiin.

Työn teoriaosuudessa käsiteltiin puhdistamolietteen vedenpoistotarvetta, lietteen sisältämien vesien ominaisuuksia ja niiden poistomenetelmiä. Työssä selvitettiin myös vedenpoistossa käytettävien apuaineiden toimintamekanismeja sekä niiden kulkeutumista jätevedenpuhdistusprosessista lietemädätykseen.

Opinnäytetyö painottui kokeelliseen osaan, jossa tutkittiin laboratorioolosuhteissa kahden erilaisen koagulantin, synteettisen polyalumiinikloridin (PAX) ja tanniinipohjaisen biohajoavan koagulantin (QTH) vaikutusta mädätysprosessiin. Koe tehtiin kolmella 3,5 litran biokaasureaktorilla: PAX-, QHT- ja verrokkireaktori, johon ei lisätty mitään koagulanttia. Syötteenä käytettiin sikalalietettä, johon sekoitettiin tutkittavat koagulantit. Reaktoreiden biokaasuntuotto mitattiin ja reaktoreiden tilaa seurattiin poisteesta tehdyillä analyyseillä.

Analyysitulosten perusteella kumpikaan kokeessa käytetystä koagulantista ei vaikuttanut reaktoreiden tilaan, mutta biokaasuntuottomäärässä todettiin selvä ero. PAX-kemikaalia sisältävän syötteen biokaasuntuotto oli noin 10 prosenttia alempi kuin QTH- ja verrokkireaktoreissa. Näin ollen PAXilla ei ollut mädätysprosessissa inhiboivaa vaikutusta, mutta se vaikutti todennäköisesti haitallisesti lietteen biohajoavuuteen. Vaikutusmekanismin selvittäminen vaatii jatkotutkimuksia.

Avainsanat koagulantti, liete, biokaasu

Sivut 22 s. + liitteet 8 s.

VISAMÄKI

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering
Environmental Biotechnology



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Author

Sari Kopsala **Year** 2014

Subject of Bachelor's thesis

Effects of coagulants on the digestion process
of sludge treatment

ABSTRACT

The Bachelor's thesis is part of ERDF project called "Sustainable business of biowaste and sludge", which started in February 2013. The project is financed by South Finland ERDF programme. The aim of this thesis was to examine how auxiliary substances, especially coagulants used in waste water treatment affect in anaerobic digestion process.

The theoretical part of the thesis discusses the need to remove water from waste water sludge, the features of different types of water in sludge and how to remove them. The thesis also examines how auxiliary substances function and how they drift from the waste water treatment process to anaerobic digestion.

The main focus of the thesis was to study in laboratory conditions how two different coagulants affect the anaerobic digestion process. The substances studied were synthetic polyaluminiumchloride (PAX) and biodegradable tannin-based coagulant. The study was made with three 3,5 litre biogas reactors which were PAX, QTH and control reactor without any coagulants. The feed was swine manure added with coagulants. The biogas yield of the reactors was measured and the condition of the reactors was followed by analyses.

The results of the analysis showed that neither of the two coagulants affected the state of the reactors but biogas yield was approximately 10 % less in PAX reactor than in QTH or control reactor. PAX coagulant did not cause any inhibition but it probably reduced the biodegradability of the sludge.

Keywords coagulant, sludge, biogas

Pages 22 p. + appendices 8 p.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	BIOKAASUN MUODOSTUMINEN MÄDÄTYSPROSESSISSA	2
2.1	Mikrobien optimaaliset kasvuolosuhteet.....	2
2.2	Inhibitio reaktorissa.....	3
3	LIETTEEN VEDENPOISTO.....	4
3.1	Välivesi, vierusvesi ja sisusvesi	4
3.2	Koagulantit, flokkulantit ja polymeerit	5
4	KOKEELLINEN OSA	6
4.1	Reaktorit ja kaasunmittaus	6
4.2	Syöte puhdistamolietteestä.....	7
4.3	Reaktoreiden vakiinnuttaminen.....	9
4.4	Syöte sikalalietteestä	9
4.5	Kuormitus ja viipymä.....	10
4.6	Koagulantit	10
4.7	Syötteen valmistaminen	12
5	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	13
5.1	Kuiva-aine ja orgaaninen kuiva-aine.....	13
5.2	Kaasuntuotto ja kaasuanalyysit	14
5.3	Kemialliset analyysit	16
5.3.1	Ammoniumtyppi.....	16
5.3.2	Liukoinen COD	17
5.3.3	Haihtuvat rasvahapot, alkaliteetti ja pH	18
5.4	Muut analyysit.....	20
6	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	21
6.1	Päätelmiä muiden tutkimusten pohjalta	21
6.2	Kokeen tulosten soveltaminen laitostasolle	22
6.3	Mädätysjäännös	23
	LÄHTEET	24
Liite 1	Analyysituloksia	
Liite 2	Kaasuntuotto	
Liite 3	Ammoniumtyppi	
Liite 4	COD _{liukoinen}	
Liite 5	Alkaliteetti ja VFA	
Liite 6	pH	

1 JOHDANTO

Jätelainsäädännön tiukentuminen, orgaanisen jätteen kaatopaikkakielto ja puhdistamokohtaiset puhdistustavoitteet kannustavat jätevedenpuhdistamoja panostamaan puhdistusprosessien tehostamisen sekä lietteen hyötykäyttöön. Puhdistuksen vaatimustasoa määrittää sekä EU:n vesipuitedirektiivi, kansallisen lainsäädännön vaatimukset että puhdistamokohtaiset ympäristöluvut. Enenevässä määrin puhdistamolietteitä käytetään biokaasulaitosten syötteenä, jolloin lietteestä saadaan jalostettua energiaa ja mädätysjäännös voidaan käyttää hyödyksi esimerkiksi lannoitteena.

Biokaasun tuotantoprosessi eli mädätys on monivaiheinen mikrobiologinen prosessi, jonka onnistuminen vaatii otolliset olosuhteet sekä mikrobien ravinnoksi sopivaa syötettä. Syötteen sisältämät haitalliset aineet voivat vaikuttaa mikrobitoimintaan ja vähentää kaasuntuottoa reaktorissa. Puhdistamolle kulkeutuu jäteveden mukana raskasmetalleja, lääkeainejäämiä ja kemiallisia yhdisteitä, jotka voivat vaikuttaa haitallisesti biokaasuprosessiin. Lisäksi, jätevedenpuhdistusprosessissa käytetään apuaineita lietteen kuivaukseen ja veden puhdistuksen tehostamiseen ja näitä aineita päätyy lietteen mukana biokaasuprosessiin.

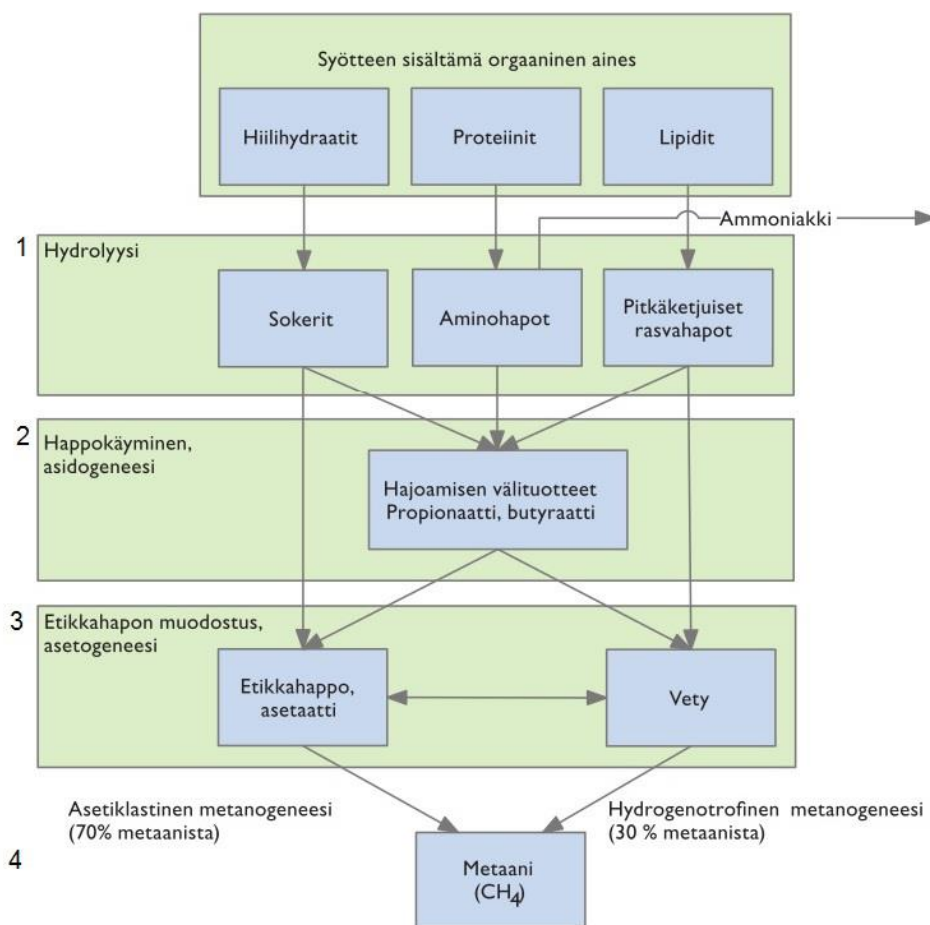
Puhdistamokemikaalit valitaan niiden vedenerotuskyvyn ja saostusominaisuuksien perusteella. Yhdeksi valintaperusteeksi voitaisiin myös nostaa niiden vaikutus biokaasuntuottoon. Näiden aineiden vaikutusta mädätysprosessiin täytyy tutkia, kun pyritään kaasuntuoton tehostamiseen ja taloudellisesti kannattavampaan lietteenkäsittelyyn.

Tässä työssä tutkittiin jätevedenpuhdistuksessa käytettävien kahden erilaisen koagulantin vaikutusta mädätysprosessiin. Koagulanttien käyttö on tarpeen, jotta jätevedeen liuenneet liukoiset ja kolloidit aineet saadaan saostettua vedestä ja laskeutettua. Vettä saadaan erotettua lietteestä ja lietteen kiintoainepitoisuus kasvaa. Näin lietettä voidaan tiivistää mekaanisesti haluttuun kuiva-ainepitoisuuteen. Tällä taas on suora vaikutus siihen, kuinka paljon biokaasureaktoriin voidaan syöttää lietettä, jotta vielä saavutetaan riittävän pitkä viipymäaika reaktorissa.

Opinnäytetyö liittyi helmikuussa 2013 alkaneeseen EAKR-hankkeeseen ”Biojätteistä ja lietteistä kestävää toimintaa” (Bioliike), jota rahoitetaan Etelä-Suomen EAKR-ohjelmasta. Hanketoteuttajina ovat Hämeen ammattikorkeakoulu, Lahden ammattikorkeakoulu ja Laurea-ammattikorkeakoulu. Hankkeessa on mukana myös jäte- ja vesihuoltoalan yrityksiä ja biopolttoainetuottajia. Tämän opinnäytetyön toimeksiantaja oli Hämeen ammattikorkeakoulu.

2 BIOKAASUN MUODOSTUMINEN MÄDÄTYSPROSESSISSA

Mädätysprosessissa syötteen sisältämä orgaaninen aines hajoaa ja muuttuu biokaasuksi ja mädätysjäännökseksi. Prosessi alkaa syötteen sisältämien hiilihydraattien, proteiinien ja lipidien hydrolysoitumisella sokereiksi, aminohapoiksi ja pitkäketjuisiksi rasvahapoiksi. Osa aminohapoista muuttuu ammoniakiksi, osa sokereiden ja rasvahappojen kanssa asidogeneesi-vaiheessa propionaatiksi ja butyraatiksi. Asetogeneesissä propionaatista ja butyraatista muodostuu etikkahappoa ja vetyä. Prosessin loppuvaiheessa metanogeenit tuottavat etikkahaposta ja vedystä metaania. (Kuvio 1) (Latvala 2009, 30.)



Kuvio 1. Syötteen hajoamisprosessissa on neljä vaihetta: hydrolyysi, asidogeneesi, asetogeneesi ja metanogeneesi (Latvala 2009, 30).

2.1 Mikrobien optimaaliset kasvuolosuhteet

Mikrobeille pyritään luomaan reaktoriin olosuhteet, joissa ne toimivat ja kasvavat mahdollisimman tehokkaasti. Metanogeenit ovat anaerobeja,

niiden kasvuun vaikuttavia ravinteita ovat hiili, typpi, fosfori, rikki, vety ja happi. Mikrobimassa tarvitsee ravinnokseen hiiltä ja typpeä suhteessa. 25:1 (Li, Park & Zhu 2010, 824.) Hiiltä tarvitaan hiilihydraattien, lipidien ja proteiinien rakennusaineeksi. Typpeä tarvitaan aminohappojen muodostumiseen. Tärkeimpiä hivenaineita ovat kalium, magnesium, natrium ja rauta. Pieniä määriä tarvitaan myös mangaania, sinkkiä, kuparia, nikkeliä, molybdeeniä, seleeniä, volframia, bariumia ja rikkiä, joten hapettomat olosuhteet ovat edellytys toimivalle prosessille. Lämpötila mesofiilisessa reaktorissa on tyypillisesti välillä 35–37 °C ja pH-alue 6,5–7,5. Olosuhteet pyritään pitämään mahdollisimman tasaisena, koska sekä lämpötilan että pH:n pienikin vaihtelu vaikuttaa haitallisesti mikrobitoimintaan, jolloin prosessin tila voi häiriintyä ja kaasuntuotto vähentyä.

Prosessihäiriö tai muutokset syötteen laadussa ja määrässä voivat aiheuttaa reaktorissa rasvahappojen määrän kasvua, joka puolestaan laskee pH:ta, jos ei mädätteen puskurikyky ole riittävä. Liiallisella rasvahappopitoisuudella on inhiboiva vaikutus mädätysprosessiin. Analysoimalla reaktorista säännöllisesti rasvahappojen määrää voidaan havaita ajoissa prosessihäiriöitä ennen kuin ne vaikuttavat pH-arvoon ja näin pystytään vaikuttamaan tilanteeseen ennen kuin pH-muutoksia tapahtuu. Myös riittävä alkaliteetti suojaa pH:n muutoksilta.

Syötteen tulee olla tasalaatuista, syötevaihtelut vaikuttavat reaktorin mikrobitasapainoon ja voivat viedä sen epätasapainoon. Syötteen ja säännöllinen syöttörytmi edesauttavat stabiilin tilan luomista reaktoriin. Mikrobit käyttävät kasvuun ja aineenvaihduntaan ravinteita ja hivenaineita. Tärkeimpiä. Hivenaineet ovat pieninä pitoisuuksina mädätysprosessin mikrobeille välttämättömiä, mutta suurina pitoisuuksina aiheuttavat inhibitioita. (Tonteri 2012, 8–9.)

2.2 Inhibitio reaktorissa

Biokaasuprosessin olosuhteiden muuttuminen voi johtaa häiriöihin sen biologisessa toiminnassa. Prosessiolosuhteiden huonontuminen johtaa kaasuntuoton vähenemiseen, kaasun metaanipitoisuuden laskuun ja pahimmassa tapauksessa mikrobikannan tuhoutumiseen. Fysikaalisten tekijöiden lisäksi myös kemialliset häiriötekijät voivat inhiboida prosessia. Syötteessä olevat raskasmetallit, lääkeainejäämät ja muut kemikaalit vaikuttavat mikrobitoimintaan haitallisesti. Prosessin välituotteet voivat olla inhiboivia, jos niitä kertyy mädätteeseen haitallisia pitoisuuksia. (Latvala 2009, 36.)

Jätevesilietettä syötteenä käytettäessä biokaasuprosessiin päättyy jäteveden puhdistuksessa ja lietteen kuivauksessa käytettyjä kemikaaleja ja apuaineita, kuten rauta- ja alumiinisuoloja, kalkkia, metanolia, fosforihappoa ja polyakryyliamideja. Tämän työn kannalta kiinnostavia tutkimuksia, jotka edesauttoivat osaltaan johtopäätösten tekemistä, olivat muun muassa tutkimukset lietteen kemikaalikäsittelyiden vaikutuksesta (Gossett, McCarty, Wilson & Evans 1978) sekä polyakryliamidin soveltuvuudesta sianlannan mädätysprosessiin (Campos, Almirall, Mtnez-Almela, Palatsi & Flotas 2006).

Polyakryyliamidien vaikutusta mädätysprosessiin on tutkinut Campos ym. (2007, 387). Tutkimuksessa ei havaittu aineella suoraa inhiboivaa vaikutusta, mutta metaanintuotto kokeessa väheni. Polyakryyliamidin käytön havaittiin vaikuttavan haitallisesti hydrolyysivaiheeseen, koska polymeeri kasvatti lietepartikkeleiden kokoa. Tehdyssä tutkimuksessa ammoniakkipitoisuus lisääntyi, joka aiheutti inhibitiota mädätysprosessin metanogeenivaiheessa.

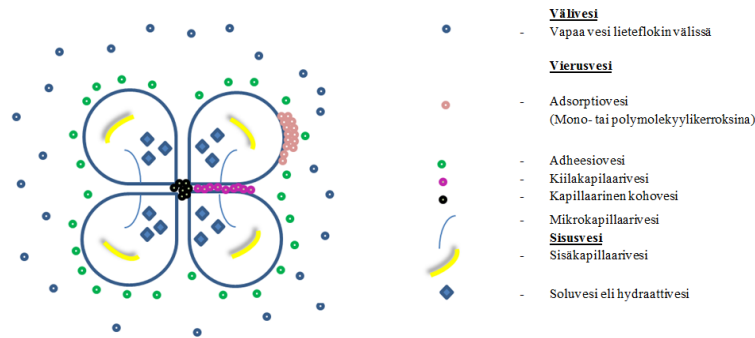
Gosset ym. (1978, 8) ovat tutkineet kemikaalien, kuten alumiinin, vaikutusta mädätysprosessiin sekä laitos- että laboratoriomittakaavan kokeilla. Näissä kokeissa havaittiin alumiinipohjaisen koagulantin vähentävän kaasuntuottoa. Laboratoriokokeessa alumiini ei inhiboinut prosessia, mutta koagulantin käyttö aiheutti alkaliteetin vähenemistä ja pH laski metanogeenille liian alhaiselle tasolle aiheuttaen kaasuntuoton merkittävää vähenemistä. Metanogeenien väheneminen puolestaan aiheutti haihtuvien rasvahappojen kertymisen kooreaktoriin, joka voitiin todeta poisteesta tehdyistä analyyseistä. Laitosmittakaavan kokeessa biokaasuntuotto väheni, vaikka rasvahappopitoisuudessa ei tapahtunut merkittävää muutosta, mutta syötteen laadunvaihtelu vaikeutti kokeen suorittamista ja vaikutti tulosten luotettavuuteen. Koagulantin arveltiin vaikuttaneen joko haponmuodostajabakteereihin tai lietteen biohajoavuuteen. Biohajoavuuden huonontuminen saattoi johtua siitä, että kemikaali muodostaa orgaanisen aineksen kanssa flokin, johon hydrolyysivaiheen entsyymit eivät pääse vaikuttamaan.

3 LIETTEEN VEDENPOISTO

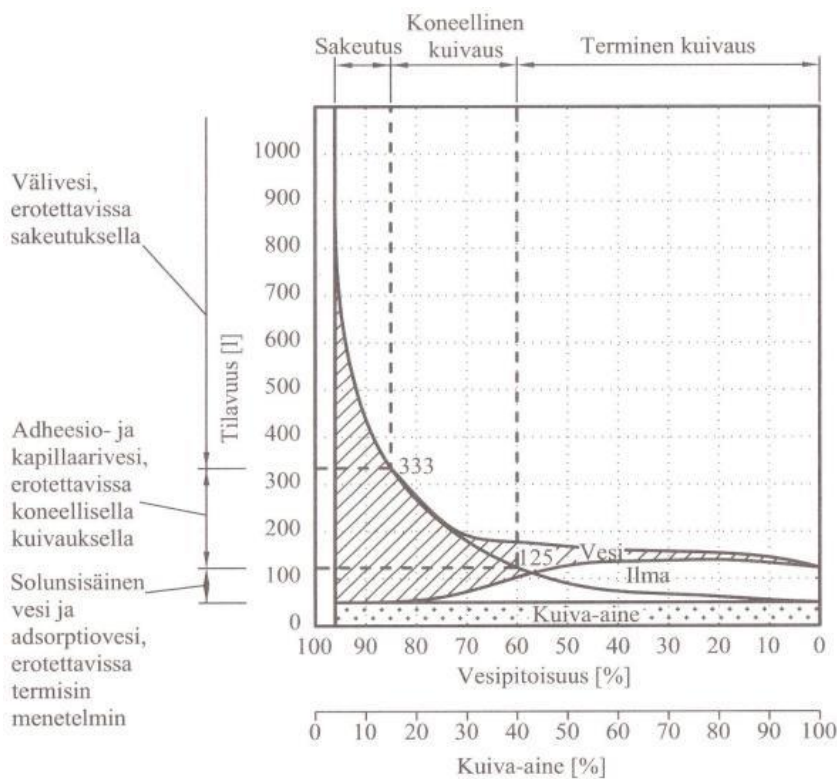
Jätevedenpuhdistamoille tuleva vesi on hyvin laimeaa, kiintoainepitoisuus on usein vain alle 1 %. Vesien puhdistamiseen käytetään prosesseja, joiden tarkoituksena on erottaa kiinteä ja orgaaninen aine vedestä. Mädätyksessä käytettävän lietteen kiintoainepitoisuus on tyypillisesti 3,7–5 %. Tämä pitoisuus saavutetaan sakeutusmenetelmillä, joilla pystytään poistamaan välivesi lietteestä. (Filippenkov 2012, 10; Salmela & Kymäläinen 2014, 8.)

3.1 Välivesi, vierusvesi ja sisusvesi

Kuviossa 2 (s. 5) on havainnollistettu lietepartikkelin rakenne ja erilaiset vedet sen ympärillä. Välivesi on sitoutumatonta ja helpoimmin erotettavissa. Välivesi saadaan poistettua lietteestä laskeutusmenetelmillä. Vierusvesi kiinnittyy lietteeseen van der Waalsin voimilla ja vaatii erottuakseen mekaanista kuivausta esimerkiksi lingon avulla. Sisusvesi on solun sisäistä vettä jota ei lietteen kuivausprosessissa tarvitse poistaa. Kuvioista 3 nähdään, kuinka kuiva-ainepitoisuus ja lietteen tilavuus ovat toisistaan riippuvaisia. (Filippenkov 2012, 10.)



Kuvio 2. Jätevesilietteessä oleva vesi voidaan jaotella väliveteen, vierusveteen ja sisusveteen (Filippenkov 2012, 10).



Kuvio 3. Erilaisten vesien pitoisuudet lietteessä sekä niihin soveltuvat vedenpoistomenetelmät (Karttunen 2004, 563).

3.2 Koagulantit, flokkulantit ja polymeerit

Saostamisen ensimmäisessä vaiheessa koagulaatiossa liukoiset ja kolloidit aineet saadaan muuttumaan kiinteiksi koagulanttien avulla. Koaguloituessaan jätevedessä olevat liukoiset aineet saostuvat kiinteiksi hiukkasiksi ja samalla positiivisesti varautunut koagulantti muuttuu negatiivisesti varautuneen hiukkasen varauksettomaksi. Kemiallisessa fosforinpoistossa koaguloituvavaiheessa saostetaan myös jätevedeen liuennut fosfaatti, jonka reduktiosta ja pitoisuuksista on säädetty jätevesiasetuksessa. Koagulantit

kulkeutuvat kiintoaineen mukana jätevedenpuhdistusprosessissa eteenpäin ja toimivat apuaineena myöhemmissä kuivausvaiheissa kuten flotaatiossa, selkeytyksessä ja linkouksessa. (Ahlgren 2014; Karttunen 2004, 133; VA 888/2006.)

Yleisimmin käytettyjä koagulantteja ovat erilaiset rauta- ja alumiinisulolat. Tässä kokeessa käytettiin yhtenä tutkittavana koagulanttina synteettistä polyalumiinikloridia, kauppanimeltään PAX. Toisena tutkittavana aineena oli tanniinipohjainen orgaaninen koagulantti, kauppanimeltään QTH. Nämä aineet eivät ole varsinaisia polymeerejä, koska niiden rakenteessa ei ole toistuvaa monomeeria. Puhekielessä kuitenkin kaikista lietteen kuivauksessa käytetyistä apuaineista käytetään yleisesti polymeeri-nimitystä. (Ahlgren 2014; Sarpola 2014.)

Saostaminen jatkuu flokkulaatiovaiheella, jossa neutraalit hiukkaset agglomeroituvat suuremmiksi. Flokkautumisvaiheessa hiutaleiden muodostumista ja laskeutumisnopeutta parannetaan negatiivisen varauksen omaavilla flokkulanteilla, jotka ovat yleensä polyakryyliamidipohjaisia polymeerejä. Nämä polymeerit muodostavat rihmoja ja säikeitä, jotka tarttuvat flokkeihin ja flokit edelleen toisiinsa muodostaen raskaita, hyvin laskeutuvia hiukkasia. Flokkautumista edesautetaan hitaalla sekoituksella. Laskeuttamalla gravitaation avulla saadaan liete sakeutettua noin 5 %:n kuiva-ainepitoisuuteen. (Ahlgren 2014; Karttunen 2004, 136; Salmela & Kymäläinen 2014, 8; Sarpola 2014.)

Jos lietteitä kuljetetaan muualle mädätettäväksi, kuivataan sitä lisää esimerkiksi lingon tai suotonauhapuristimen avulla. Tällöin saadaan erotettua vierusvesi lietteestä ja päästään noin 30 %:n kuiva-ainepitoisuuteen. Mekaanisessa kuivauksessa apuaineina käytetään pitkäketjuisia polymeerejä, esimerkiksi kationisia polyakryyliamideja. Markkinoilla on myös biopolymeereja tähän tarkoitukseen, esimerkiksi Kemiran KemSep FP-101. (Ahlgren 2014; Filippenkov 2012, 10.)

Mädättämöllä liete laimennetaan takaisin syötepitoisuuteen, kuiva-ainepitoisuuteen 8–15 %. Kun syöteenä käytetään mekaanisesti kuivattua lietettä, mädättämöön päätyy myös kuivauksessa apuaineina käytetyt polymeerit. (Ahlgren 2014; Sarpola 2014.)

4 KOKEELLINEN OSA

Tässä työssä haluttiin kokeellisesti laboratorio-olosuhteissa selvittää, onko työhön valituilla koagulanteilla vaikutusta mädätysprosessiin ja biokaasuntuottoon.

4.1 Reaktorit ja kaasunmittaus

Mädätyskokeet tehtiin kolmella laboratoriokokoluokan bioreaktorilla, jotka olivat käyttötilavuudeltaan 3,5 litraa. Koereaktorit vastasivat toiminta-periaatteeltaan Suomessa biokaasulaitoksilla yleisesti käytössä olevia re-

aktoreita, jotka ovat täyssekoitteisia, yksivaiheisia, mesofiilisiä ja jatkuva-toimisia märkäprosesseja.

Reaktoreiden sekoitus toimi ajastimen avulla kahden tunnin välein, minuutin ajan kerrallaan. Jokainen kolmesta koemädätyksestä tehtiin omassa reaktorissaan, jolloin kaikki mädätysprosessin vaiheet tapahtuivat samassa säiliössä.

Reaktoreita lämmitettiin vaipassa kiertävän veden avulla, jonka lämpötila oli 37 °C. Näin saatiin aikaan mesofiilinen lämpötila mädätysreaktoreihin. Reaktoreihin muodostuneen biokaasun määrä mitattiin Bioprocess Control AMPTS-kaasuntilavuusmittauskennostolla, josta tuottomäärät saatiin kerättyä automaattisesti tietokoneelle. Kertyneen kaasun määrä kumulatiivisena arvona kirjattiin ylös arkipäivisin syötön yhteydessä. (Kuva 1).



Kuva 1. Koereaktorit sekä kaasukennosto kaasuntuoton seurantaan varten. (Kuva: S. Kopsala)

4.2 Syöte puhdistamolietteestä

Aluksi syötteenä käytettiin eräältä pienpuhdistamolalta saatua jätevesilietettä. Puhdistamolla oli tehty koeajo, jonka aikana käytettiin lietteen kuiva-uksessa joko PAX:a tai QTH:ta. Kutakin koagulanttia käytettiin puhdistamolla noin kaksi viikkoa ja koejaksojen lopussa otettiin kuivattua lietettä talteen laboratoriossa tehtävää mädätyskoetta varten. Tästä kokeesta ei ollut mahdollista saada vertailureaktoriin lietettä, jossa ei olisi ollut lainkaan polymeerilisäystä, joten koereaktoreista kahta alettiin syöttää QTH:ta sisältävällä lietteellä ja yhtä reaktoria syötettiin PAX-koagulanttia sisältävällä lietteellä.

Lietteiden kuiva-ainepitoisuus oli liian pieni, jotta niitä olisi voinut käyttää sellaisenaan syötteenä. Lietteiden kuiva-ainepitoisuutta nostettiin aluksi poistamalla nestettä harson läpi suodattamalla. Suodattamalla kuivattu liete pakastettiin noin 300 g:n annoksina pakastusrasioissa. Pakastuksen jälkeinen sulatus sai kiinteän ja nestejakeen erottumaan erittäin hyvin toisistaan. Sulatetussa syötteessä oli pinnalla kirkas nestekerros ja kiinteä aine oli laskeutunut rasian pohjalle (Kuva 2, s. 8). Hyvin erottuneista jakeista

saatiin poistettua tarpeellinen määrä nestettä, jotta päästiin haluttuun kuiva-ainepitoisuuteen syötteissä.



Kuva 2. Sulatetuissa lietteissä erottuivat liete- ja nestefaasit erillisiksi kerroksiksi. (Kuva: S. Kopsala)

Ensimmäisten lietteiden loputtua haettiin lisää lietettä toiselta puhdistamolta. PAXilla kuivattua lietettä saatiin suoraan laitoksen prosessista ennen lietteen pumppausta biokaasutukseen. QTH-koagulantilla kuivattua lietettä valmistettiin ottamalla lietettä aktiivilieteprosessista ja sekoittamalla siihen koagulantti ja laskeuttamalla. Kokeen kannalta ongelmana koettiin lietteen sisältämä rautasulfaatti, jota puhdistamolla käytetään puhdistusprosessin alussa fosforin saostukseen. Koetta varten ei lietteitä pystytty tekemään ennen raudan lisäämistä, joten täysin kemikaaliton lietettä ei pystytty valmistamaan.

Kaasuntuotot alkoivat vaihdella suuresti lietelaatujen muutosten myötä. Tuottomäärät eivät olleet riippuvaisia syötteen sisältämien koagulanttien laadusta, vaan kaasuntuotto vaihteli eri puhdistamoilta tulleiden erilaisten lietteiden mukaan. Kokeen alussa käytettyjen lietteiden keräämisen välillä oli kulunut noin kaksi viikkoa, joten lietesyötteet saattoivat poiketa laadullisesti toisistaan. Varsinkin pienpuhdistamoilla voi lietelaatu muuttua nopeasti, jos puhdistamolle tulee kausittain erilaista jätevettä. Lietteen laatuun ja pitoisuuksiin vaikuttaa myös mm. sadannan määrä; runsaiden sateiden, tulvien tai sulamisvesien myötä puhdistamoliete voi olla poikkeavan laimeaa ja kiintoaine sisältää tavallista enemmän epäorgaanista ainetta kohonneen hiekkapitoisuuden takia. Myöskään toiselta puhdistamolta hankittuja lietteitä ei pystytty pitämään kelvollisina ja vertailukelpoisina tähän kokeeseen, koska lietteet kerättiin prosessin eri kohdista, jolloin lietelaatu oli taas poikkeava.

Koska lietesyötteiden laadunvaihtelu tuotti epäluotettavia tuloksia, päätettiin koe keskeyttää ja etsiä korvaava syöte, jolla päästäisiin selvemmin tutkimaan nimenomaan edellä mainittujen koagulanttien vaikutusta. Uuteen kokeeseen valittiin myös ympä, joka ei sisältänyt saostuskemikaaleja tai muita mahdollisia inhiboivia kemikaaleja.

4.3 Reaktoreiden vakiinnuttaminen

Mikrobitoiminnan käynnistämiseksi haettiin ympäi biokaasulaitokselta, joka käyttää raaka-aineenaan ainoastaan biojätettä, ei puhdistamolietteitä. Ympäiksi haluttiin mädätettä, jossa ei ole prosessin mukana tulleita polymeereja, metalleja tai kemikaaleja jotka mahdollisesti inhiboisivat prosessia. Näin menetellen pystyttiin eliminoimaan muiden kuin syötteen mukana lisättyjen aineiden vaikutus prosessissa.

Reaktorit täytettiin ympäillä ja alettiin syöttää sikalalietteellä nostaen kuormitusta hitaasti haluttuun kuormitustasoon 3 kg VS/m³d (Volatile Solids, orgaaninen kuiva-aine). Ylösajovaihetta ylläpidettiin 30 päivää, jona aikana reaktoreiden tila vakiintui ja kaikkien reaktoreiden kaasuntuottomäärät asettuivat samalle tasolle.

4.4 Syöte sikalalietteestä

Uudestaan aloitetussa kokeessa käytettiin sian lannasta tehtyä ”synteettistä syötettä” korvaamassa puhdistamolietettä. Puhdistamolietteessä on aina mukana prosessissa käytettyjä apuaineita sekä puhdistamolle jäteveden mukana tulevia raskasmetalleja, mahdollisesti lääkeainejäämiä ja muita haitta-aineita, jotka saattavat vaikuttaa haitallisesti mikrobitoimintaan mädätysprosessissa. Sikalalietettä käyttämällä voitiin eliminoida muiden inhiboivien aineiden vaikutus prosessiin.

Lietelantalasta hankittua sikalietettä laskeutettiin vuorokausi ja lapottiin lieteastian päälle noussut nestekerros pois. Pohjalle laskeutunut sakka eritettiin vielä sakeuden perusteella kahdeksi erilliseksi syötejakeeksi. Syötteet pakastettiin noin 300 g:n annoksissa pakastusrasioissa, joista otettiin sulamaan tarvittava määrä syötteen valmistusta varten aina edellisenä päivänä.

Sakeammasta lietteestä saatiin VS-pitoisuudeltaan 10 %, joten tätä uutta lietettä ei tarvinnut enää pakastamisen ja sulatuksen jälkeen kuivata. Syöte-eristä saatiin myös kuiva-ainepitoisuudeltaan tasalaatuisia.

Taulukko 1. Lietefraktioiden ja veden osuudet syötteestä sekä kiintoaineen ja orgaanisen aineen pitoisuudet. Syötemäärä jokaiselle reaktorille oli 200 g/syöttökerta. (Orgaaninen kuiva-aine VS, Volatile Solids; kuiva-aine TS, Total Solids)

Syötefraktio	[g]	TS [%]	VS [%]	VS/TS -suhde
Laiha	81	4	3	76
Sakea	81	12	10	85
Vesi	37	0	0	
yhteensä	200	6	5	83

Ensimmäinen kolmesta kooreaktorista toimi verrokkina ja siihen syötettiin pelkkää lietesytettä. Toisen reaktorin syötteeseen lisättiin QTH-

koagulanttia ja kolmanteen reaktoriin lisättiin syötteen mukana PAX-koagulanttia. Reaktorit on nimetty myöhemmin tekstissä verrokiksi, QTH-reaktoriksi ja PAX-reaktoriksi.

4.5 Kuormitus ja viipymä

Sikalalietteen runsaan typpipitoisuuden vuoksi reaktoreiden kuormitus säädettiin arvoon 3 kg VS/m²d. Tällöin arvioitiin ammoniumtypen määrän jäävän inhiboivan pitoisuuden alapuolelle. Matalalla kuormituksella varmistettiin mädätysprosessin toimivuus ja estettiin mahdollinen ammoniakki-inhibitio. Korkeammalla kuormituksella olisi saavutettu runsaampi kumulatiivinen kaasuntuotto, mutta tässä tutkimuksessa ei pyritty pääsemään maksimaaliseen kuormitustasoon, vaan selvittämään kokeessa käytettyjen koagulanttien mahdollisesti aikaansaamia eroja kaasuntuotossa ja reaktoreiden tilassa. Syötteistä analysoidut kokonaistypen pitoisuudet olivat laihassa lietejakeessa 4,7 mgN/g ja sakeassa jakeessa 5,2 mgN/g.

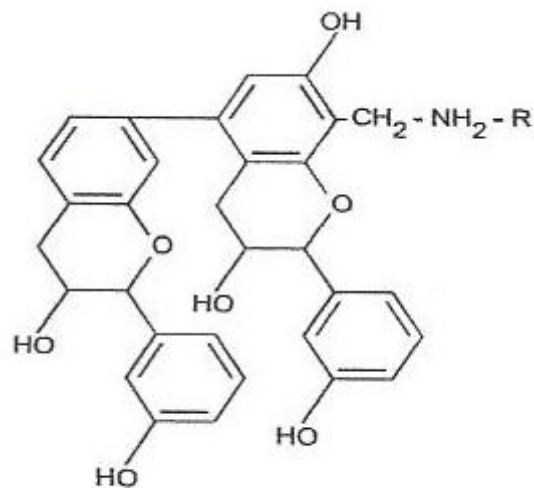
Syöttäminen tapahtui kerran päivässä arkiaamuisin. Syötteen kuiva-ainepitoisuus oli 6 % ja orgaanisen aineen määrä 5 %. (Taulukko 1, s. 9). Reaktoreiden viipymäksi (HRT Hydraulic retention time), saatiin näillä kuormitus- ja kuiva-ainepitoisuuksilla 17 d.

Tässä kokeessa tavoiteltu sopiva reaktoreiden kuormitus ja viipymä pystyttiin aikaansaamaan säätämällä kahdesta syötejakeesta ja vedestä sopiva sekoitussuhde oikean syötelavuuden ja kiintoainepitoisuuden saavuttamiseksi (Taulukko 1, s. 9). Syöteannoksiin lisättiin koagulantit samalla.

4.6 Koagulantit

Kokeessa käytetty PAX XL-100 -polyalumiinikloridi on Kemiran valmistama synteettinen koagulantti, joka on kehitetty suspendoituneen kiintoaineen poistoon sekä juoma- että jätevedestä. Polyalumiinikloridi on alumiinimolekyylien muodostama multikationinen kompleksi. Sen teho perustuu korkeasti varautuneeseen alumiiniin. PAX ei hajoa mädätysprosessissa. (Ahlgren 2014; Kemira 2014.)

Vertailuksi synteettiselle koagulantille etsittiin toiseen reaktoriin biopohjainen koagulantti QTH, jota voidaan käyttää jätevedenpuhdistamolla samassa prosessivaiheessa kuin PAXia. QTH-koagulantti on Grove Advanced Chemicalsin valmistama biopolymeeri, jota Oulu Water Alliance tuo maahan. Sitä valmistetaan *Acacia mearnsii* -puun kuoren tanniineista. QTH on luonteeltaan kationinen ja kokonaan biohajoava koagulantti. QTH neutraloi ja purkaa lietepartikkeleiden sähkövarauksia ja saa aikaan tiiviimpiä flokkeja. QTH:n rakenne on esitetty kuviossa 4. (Grove Advanced Chemicals n.d., 4; Martins 2012)



Quaternary ammonium tannate (polymer)

Kuvio 4. QTH:n rakenne. (Grove Advanced Chemicals. 2012, 2)

Jätevedenpuhdistamolla tarvittava polymeeriannostus tutkitaan aina sekä laboratoriokokein että laitosmittakaavassa. Tässä kokeessa käytettiin maahantuojan ja valmistajan ilmoittamia polymeeripitoisuuksia kuitenkin niin, että annostukset laskettiin ylimpien annostussuositusten mukaan, jotta kokeessa saataisiin varmasti näkymään mahdollinen aineista johtuva inhibiatio mädätysreaktoreissa.

Kokeessa käytetty polymeerimäärä laskettiin suhteuttamalla se lietelannan orgaanisen aineksen määrään. Käytetty lietesyöte oli huomattavasti sakeampaa kuin puhdistamoliete, eikä lietetilavuutena laskettu koagulanttiannostus olisi kuvannut todellista pitoisuutta, joka puhdistamolietteen mukana ajautuu mädättämöön. Lisäksi sikalalietteen VS/TS-suhde oli 83 %, joka on korkeampi kuin puhdistamolietteilä keskimäärin (68 %)(Salmela & Kymäläinen 2014, 2).

QTH:n annostus vaihtelee kulloisenkin lietelaadun mukaan. Maahantuoja ilmoittaa annostukseksi keskimäärin 80 µg/kg QTH:ta lietettä kohti (Sarpola 2014). Jos oletetaan jätevesilietteessä olevan noin 1 % kuiva-ainetta ja QTH:n tiheydeksi noin 1 kg/l, saadaan laskettua koagulantin määräksi 80 ml/kg TS. Tästä voidaan edelleen laskea syötteeseen lisättävän koagulantin määräksi noin 1 ml (10 %)/syötekerta. Laskennallisesti määritetty koagulanttiannos päätettiin vielä kaksinkertaistaa, jotta aineen mahdolliset vaikutukset tulisivat varmasti kokeessa esille.

Kemiran mukaan PAX-koagulanttia annostellaan noin 5 kg/t kuivaa lietettä kohti, kun sitä käytetään jätevedenpuhdistamolla esiväkevöinnissä. Myöhemmissä prosessivaiheissa vaativammassa vedenpoistossa noin jopa 10 kg/t (Ahlgren 2014). Nämä käyttömäärät ovat lähellä samaa suuruusluokkaa kuin QTH:lla.

Tätä tutkimusta varten ei tehty laskeutuskokeita tarkkojen koagulanttimäärien määrittämiseksi lietteelle, joten kumpaakin koagulanttia päätettiin annostella reaktoreihin sama määrä. PAX-reaktorisyötteeseen mitattiin 2 ml polyalumiinikloridiliuosta ja QTH-reaktoriin 2 ml QTH-koagulanttia. Molemmat koagulanttiliuokset oli laimennettu vedellä 10 prosenttiseksi. Verrokkireaktoriin annosteltiin 2 ml vettä.

Kaksi viikkoa ennen kokeen päättämistä, 89 päivää kokeen aloituksesta, koagulanttiannostus kaksinkertaistettiin 4 ml/syötekerta, jotta nähtäisiin saadaanko reaktoreihin inhibitiotila suuremmilla koagulanttimäärillä. Samalla lietefraktioiden ja veden määrää syötteessä säädettiin, jotta jäljellä oleva liete saatiin riittämään kokeen loppuun saakka. Orgaanisen aineen määrä sekä syötteen tilavuus pysyivät muuttumattomina, joten reaktoreiden kuormitus ja viipymä eivät muuttuneet.

4.7 Syötteen valmistaminen

Syöte valmistettiin punnitsemalla dekanterilaseihin seokset vedestä ja laihemmasta lietejakeesta taulukon 1 mukaisesti. Lasit asetettiin magneettisekoittajaan ja magneetti säädettiin hitaaseen pyörimisliikkeeseen. Koagulantit annosteltiin pipetoimalla PAX- ja QTH-reaktoreihin. Verrokkireaktoriin pipetoitiin vettä. Seoksia sekoitettiin 15 minuuttia, jonka jälkeen lisättiin sakea liete. (Kuva 3)



Kuva 3. Syötelietettä ja koagulantteja sekoitettiin magneettisekoittajan avulla 15 minuuttia. (Kuva: S. Kopsala)

Tällä järjestelyllä pystyttiin varmistamaan reaktoriin päätyvän koagulantin tarkka määrä. Jos koagulantti olisi lisätty lietteeseen ennen laskeutusta, olisi mahdollisen epätäydellisen koaguloitumisen seurauksena saattanut osa aineesta päätyä nestejakeeseen, joka poistettiin lietteen tiivistysvaiheessa. Sikalaliete oli koostumukseltaan helposti laskeutuvaa ja riittävä sakeus saavutettiin pelkällä gravitaatiolaskeutuksella ilman apuaineita, jolloin koagulanttilisäys ei ollut tarpeen lietteen tiivistykseen.

5 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Mädätysreaktoreiden tehokkuutta ja toimivuutta seurattiin erilaisten analyysien ja mittausten avulla. Syötteestä ja poisteesta analysoitiin kuiva-ainepitoisuudet, kaasuntuottoa ja -koostumusta seurattiin. Säännöllisesti tehtyjä kemiallisia analyysejä olivat ammoniumtyyppi, liukoinen COD, haihtuvat rasvahapot, alkaliteetti ja pH. Kokeen lopuksi poisteista analysoitiin mahdollisia prosessia inhiboivia aineita.

5.1 Kuiva-aine ja orgaaninen kuiva-aine

Molemmista syötelaaduista analysoitiin sekä kuiva-ainepitoisuudet (TS) että orgaanisen aineen määrä (VS) SFS 3008 -standardin mukaan. Tulokset on esitetty edellä taulukossa 1, sivulla 9. Näiden tulosten perusteella laskettiin syötteelle haluttu orgaanisen aineen määrä sopivan kuormituksen saavuttamiseksi.

Reaktoreiden poisteista ei määritetty kuiva-aineita eikä orgaanisen aineen määrää. Läpinäkyvistä reaktoreista voitiin havaita, että mädäte kerrostui reaktoreihin eikä sitä saatu ennen poisteen ottamista tapahtuvalla sekoituksella täysin homogeeniseksi. Siksi poisteesta ei olisi saatu edustavaa näytettä määrittäystä varten. Mädäte sekoittui ajastetun sekoituksen aikana sekä ennen näytteenottoa tapahtuneella sekoituksella. Kerrokset muodostuivat kuitenkin takaisin reaktoreihin heti sekoituksen loputtua. (Kuva 4)



Kuva 4. Kerrostuneisuutta mädätteessä verrokkireaktorissa. Ilmiö toistui samanlaisena kaikissa reaktoreissa. Kuva on otettu ennen ajastetun sekoituksen käynnistymistä. (Kuva: S. Kopsala)

Kaikki kooreaktorit kerrostuivat samalla tavalla riippumatta siitä, oliko syötteessä käytetty koagulantteja vai ei. Kerrostuneisuudesta johtuen reaktorin alaosasta otettu poiste oli sakeampaa kuin mädäte reaktoreissa keskimäärin. Kokeen lopuksi tehtyjä kuiva-ainepitoisuusanalyysyjä (Liite 1) ei voida pitää luotettavina, vaan todelliset kuiva-ainepitoisuudet olivat todennäköisesti alempia kuin saadut analyysitulokset osoittivat.

Kokeen lopuksi otetuista näytteistä analysoitiin kuiva-ainepitoisuus, tietyt metallit (Al, Fe, Cu, Zn, S) ja sulfaatti. Nämä tulokset ilmoitettiin pitoisuutena kuiva-aineessa. Mädätteen kerrostuneisuus reaktorissa aiheutti sen, että poiste oli todennäköisesti sakeampaa kuin liete reaktorissa keskimäärin eli todellinen kuiva-ainepitoisuus reaktorissa oli ilmoitettua pienempi. Koska haitta-aineanalyysien pitoisuudet ilmoitettiin suhteutettuna kuiva-aineeseen, oli todellisuudessa reaktoreissa olevat pitoisuudet kokonaismädätemääräksi laskettuna ilmoitettuja pienempiä. Näitä tuloksia on tarkasteltu lähemmin luvussa 5.4. s. 20.

Syötteen kuiva-ainepitoisuus oli 6 % ja poisteiden analyysitulosten mukaan keskimäärin 5 % jolloin kuiva-aineen reduktioksi saadaan 17 %. Kuitenkin todellinen reduktio on ollut tätä suurempi. Sianlannan kuiva-aineen hajoamiseksi mädätysprosessissa ilmoitetaan jopa 50–60 % (Kuikka 2006, 28; Massé D.I., Massé L., Lu & Dorste 2000, 209), olettaen että tässä on saavutettu vähintään 50 %:n TS-vähenemä, niin todellinen kuiva-ainepitoisuus on saattanut olla mitatun noin 5 % sijaan noin 3 % tai vähemmän.

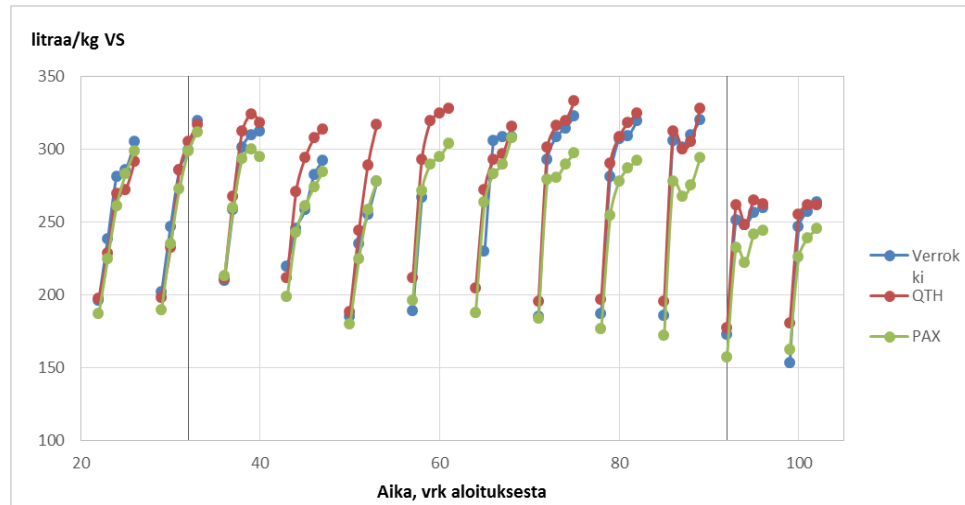
Reaktoreiden kerrostuneisuuden ei todettu vaikuttavan haitallisesti mädätysprosessiin eikä reaktoreiden tilaa kuvaaviin analyysihin. Reaktoreissa muodostunut biokaasu pääsi nousemaan ylöspäin eikä reaktorin pinnalle kertynyt niin tiivistä lietekerrosta, että se olisi estänyt kaasukuplien purkautumisen nestepinnan yläpuolelle.

5.2 Kaasuntuotto ja kaasuanalyysit

Mädätysprosessin tehokkuutta voidaan arvioida laskemalla kuinka paljon biokaasua saadaan syötteen orgaanista ainetta (VS) kohti ja mikä biokaasun metaanipitoisuus on. Sianlannan biokaasuntuottopotentiaali mesofiilisessä mädätysprosessissa on kirjallisuuden mukaan noin $300 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{t VS}$ (Hansen, Anglidaki & Ahring 1998, 5). Tässä kokeessa saavutettu keskimääräinen biokaasuntuotto oli 325 l/kg-VS (Liite 2). Kaasuanalyysin tulosten mukaan (Taulukko 2, s. 16) metaanin osuus biokaasusta oli noin 65 %, joten metaanintuotoksi saatiin noin $210 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{t-VS}$.

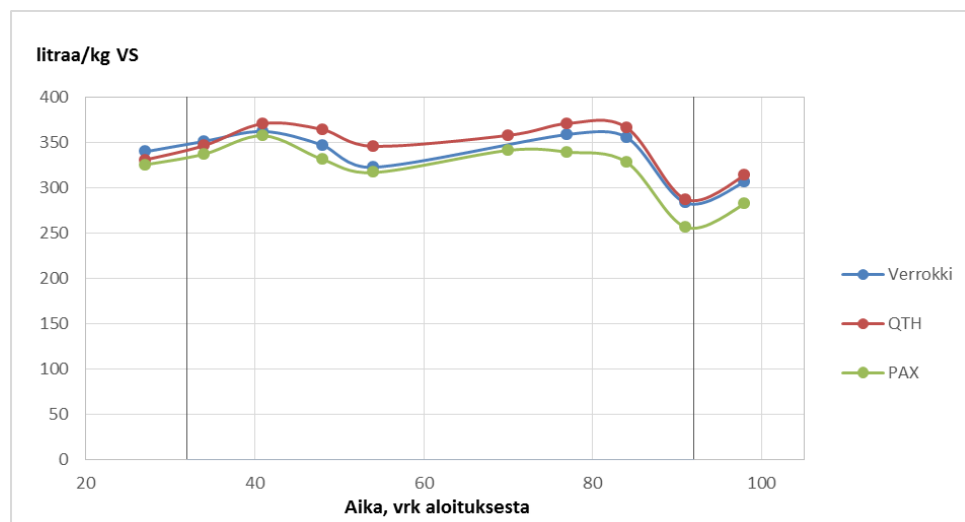
Kumulatiivisista kaasuntuottoarvoista saatiin laskettua kaasuntuottomäärät sekä päivä- että viikkotasolla (Liite 2). Päivätasolla tarkasteltuna kuviossa 5 näkyy, kuinka viikonloppujen jälkeen alkuvuikosta kaasuntuotto on alhaisimmillaan ja nousee huippuunsa perjantaihin mennessä. Tämä johtuu reaktoreiden syöttörytmistä; reaktoreita syötettiin ainoastaan arkiaamuisin. Maanantain kaasuntuottokukema on viikon alhaisin, koska se on laskettu huomioiden kaasuntuotto perjantain syöttöajankohdasta maanantain

syöttöhetkeen ja jakamalla tämä kolmella vuorokaudella sekä perjantain syötteen VS-määrällä [l/kg-VS].



Kuvio 5. Kaasuntuotto päivätasolla. Kuvioihin on merkitty pystyviivat 30 päivän kohdalle, jolloin koagulentin syöttö reaktoreille aloitettiin sekä 89 päivän kohdalle, jolloin lisättiin koagulenttien määrää ja muutettiin syöteseosta.

Kaasun tuottoa voidaan tarkastella myös viikkotasolla, jolloin kuviosta eliminoiduu viikonloppujen syöttökatkoksen aiheuttama kaasuntuoton vähentyminen. Kaasuntuottomäärä saadaan jakamalla viikon aikana syötetyn orgaanisen aineen määrä kertyneen kaasun määrällä. (Kuvio 6)



Kuvio 6. Kaasuntuotto viikkotasolla esitettynä.

Reaktori, jossa käytettiin syötteessä PAX-koagulanttia, alkoi tuottaa kaasua toisia reaktoreita vähemmän. Vähemmän näkyy säännönmukaisena kuviossa 1. Kaasuntuottomäärät asettuivat omalle tasolleen 5–6 viikkoa polymeerisyötteen aloittamisen jälkeen. Kaasuntuottomääristä (liite 2) laskettuna PAX-reaktorin tuottama kaasumäärä oli stabiilissa kaasuntuottovaiheessa 9 % vähemmän kuin QTH- ja verrokkireaktorin. QTH-koagulantilla syötetyn reaktorin kaasuntuotto oli verrokkireaktorin kanssa samalla tasolla.

Kooreaktoreiden tuottamasta biokaasusta tehtiin kaasuanalyysit, joissa tutkittiin kaasun koostumusta Geotech GA2000Plus -analysaattorilla. Laite mittaa kaasusta metaanin (CH_4), hiilidioksidin (CO_2), hapen (O_2) ja rikki-vedyn (H_2S) määrän. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Reaktoreiden kaasunkoostumus.

	CH_4 [%]	CO_2 [%]	O_2 [%]	H_2S [ppm]
Verrokki	66,20	32,58	1,21	> 500
QTH	65,06	33,53	1,41	> 500
PAX	32,58	16,29	51,14	> 500

Rikkivetypitoisuus oli jokaisessa näytteessä korkeampi kuin analysaattorin ylin raja-arvo 500 ppm. Tämä johtui syötteenä käytetystä sikalalietteestä, joka sisältää sulfaatteja. Sulfaatinpelkistäjät muuttavat syötteen sulfaatin reaktorissa rikkivedyksi (Lampinen 2004, 5).

Verrokki- ja QTH-koagulanttireaktoreiden kaasunkeräys onnistui suunnitellusti, mutta PAX-reaktorista ei saatu kerättyä kaasua riittävästi. Saadut tulokset olivat niin poikkeavia, ettei niitä ole otettu huomioon tulosten tarkastelussa ja johtopäätösten tekemisessä eikä PAX-reaktorista saatuja tuloksia voida pitää luotettavina. Syynä epäonnistuneeseen kaasunkeräykseen lienee ollut viallinen kaasupussi.

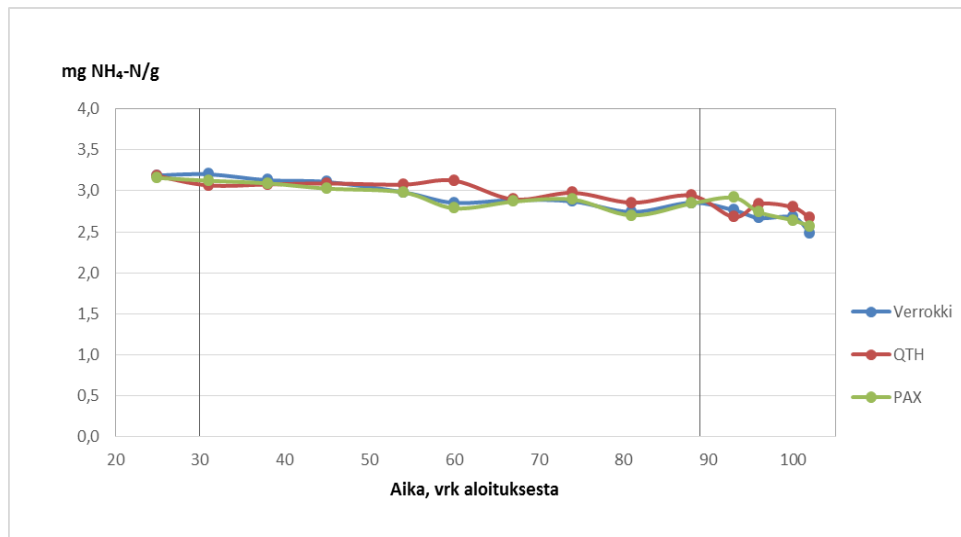
Eräs mahdollisen inhibition merkki reaktorissa on biokaasun saannon vähenemisen lisäksi metaanipitoisuuden lasku. Verrokkireaktorin ja QTH-koagulantilla syötetyn reaktorin välillä ei ole kuitenkaan huomattavissa merkittävää eroa kaasunkoostumuksessa. PAX-reaktorin kaasunkoostumusta ei pystytäkään tässä työssä arvioimaan.

5.3 Kemiaalliset analyysit

Analyysit tehtiin reaktoreiden syötön yhteydessä otetuista poisteista. Reaktoreiden tilaa kuvaavia viikoittain tehtyjä analyyskejä olivat ammoniumtyppi, $\text{COD}_{\text{liukoinen}}$, VFA ja alkaliteetti. Päivittäin mitattiin pH. Kokeen alussa määritettiin syötejakeista kuva-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuudet sekä kokonaistyyppi.

5.3.1 Ammoniumtyppi

Ammoniumtyypipitoisuudet mitattiin Kjeltrec-laitteistolla vähintään kerran viikossa. Tulokset on esitetty graafisesti kuviossa 7 (s. 17) sekä numeerisesti liitteessä 3.



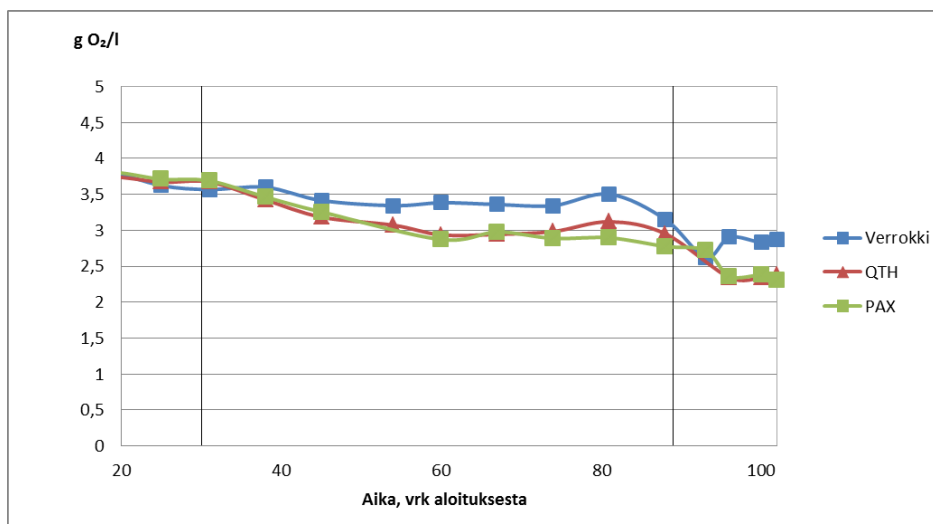
Kuvio 7. Reaktoreiden ammoniumtyppipitoisuudet.

Reaktoreiden välillä ei ollut eroja ammoniumtypen määrässä. Ammoniumtyppipitoisuus oli koko kokeen ajan omalla, stabiililla tasollaan jopa laskien hieman kokeen loppuvaiheessa syötekoostumusta muutettaessa. Tällöinkään PAX- ja QTH-reaktoreille syötetyillä koagulanteilla ei ollut vaikutusta pitoisuuteen.

5.3.2 Liukoinen COD

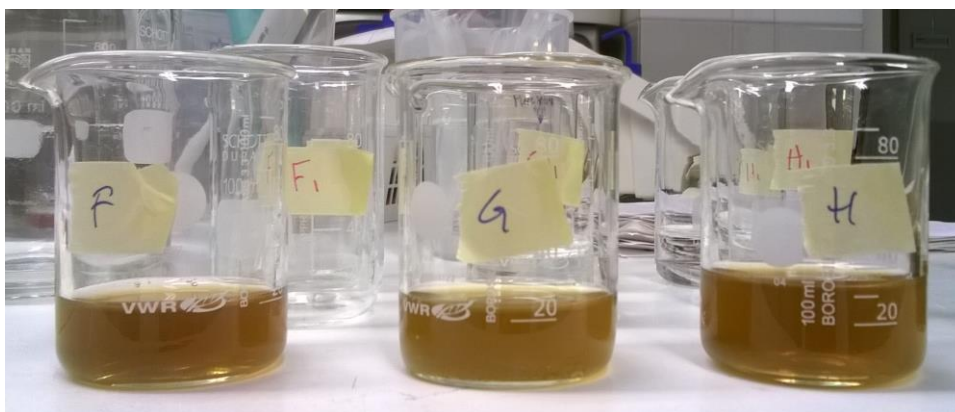
Liukoinen hapenkulutus COD (Chemical Oxygen Demand) kertoo liukoisesta orgaanisesta aineen määrän poisteesta. Liukoista orgaanista ainesta muodostuu entsyymien vaikutuksesta hydrolyysivaiheessa. Kun reaktori-poisteesta on enää vähän liukoista orgaanista ainetta jäljellä, on se kulunut anaerobisen hajoamisen vaiheissa eli vähäinen COD:n määrä kertoo hyvin ja tehokkaasti toimivasta mädätysprosessista.

Sentrifugoidut ja dekantoidut poistenäytteet suodatettiin 0,2 µm:n suodatimella ja analysoitiin Lange LCK 514 -analysointilaitteella spektrofotometrisesti. COD:n mittaustulokset on esitetty kuviossa 8 s. 18 ja liitteessä 4.



Kuvio 8. Liukoisen COD:n arvot reaktoreissa.

Verrokkireaktorin liukoisen COD:n arvot ovat noin 0,5 g O₂/l korkeampia kuin muut. Ero on vähäinen, mutta systemaattinen. Supernatantit olivat värikkäitä ja turbiditeetiltaan toisistaan poikkeavia (kuva 5). Koska analyysit tehtiin spektrofotometrisesti, saattoi väri ja turbiditeetti vaikuttaa laitteesta saataviin mittaustuloksiin.

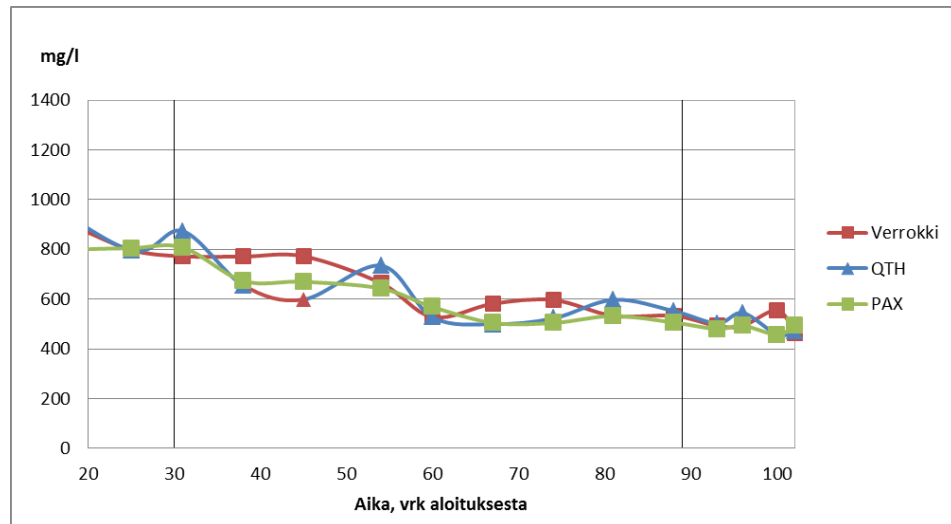


Kuva 5. Reaktoripoisteista sentrifukoidut supernatantit. (F-verrokki, G-QTH, H-PAX)(Kuva: S. Kopsala)

5.3.3 Haihtuvat rasvahapot, alkaliteetti ja pH

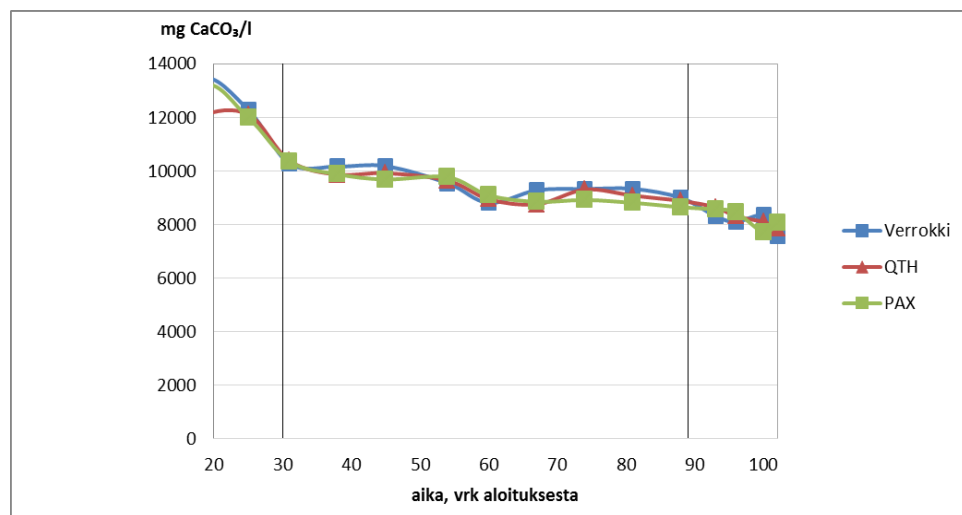
Haihtuvat rasvahapot (Volatile Fatty Acids, VFA) muodostuvat mädätysprosessissa asidogeneesivaiheessa. Jos rasvahappojen pitoisuus reaktorissa nousee liian suureksi, reaktorin mikrobitoiminta inhiboituu ja prosessin tila muuttuu epävakaaksi. Rasvahappopitoisuuden mahdollinen kasvu johtuu yleensä liian suuresta syötemäärästä, koska mädätysprosessin alkuvaiheen mikrobitoiminta ehtii sopeutumaan syötemuutoksiin nopeammin kuin loppuvaiheen metanogeenit, jolloin haihtuvien rasvahappojen määrä mädätteessä kasvaa. (Latvala 2009, 36.)

VFA- ja alkaliteettimääritystä varten poistenäytteet sentrifugoitiin (1200 krs min, 10 min), dekantoiitiin ja titrattiin (TitraLab 840). Tässä kokeessa kaikkien reaktoreiden haihtuvien rasvahappojen määrä saavutti vakiintuneen pitoisuuden noin 600 mg/l. Vakiintunut VFA-pitoisuus reaktorissa on merkki tasaisesti toimivasta prosessista. VFA-pitoisuudet reaktoreissa on esitetty kuviossa 9 ja liitteessä 5.



Kuvio 9. Haihtuvien rasvahappojen pitoisuus reaktoreissa.

Alkaliteetti suojaa reaktoreita pH:n muutoksilta. Riittävä alkaliteetti on tärkeä tekijä pitämään reaktorit tasapainossa ja mikrobit elinvoimaisena. Eri-tyisesti metanogeenit ovat hyvin herkkiä pH:n vaihteluille. Kooreaktoreiden välillä ei ole eroja alkaliteetissa eli koagulantit eivät vaikuttaneet mädätteen alkaliteettiin. (Kuvio 10)

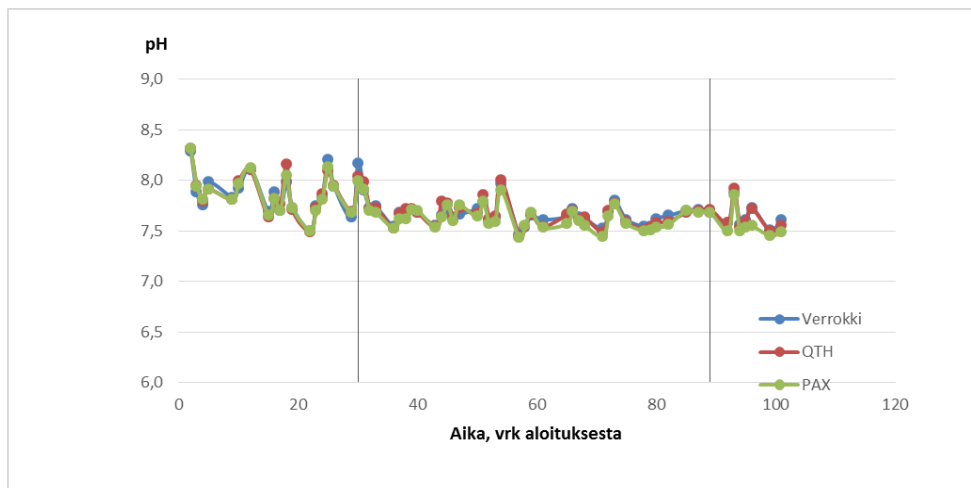


Kuvio 10. Reaktoreiden alkaliteetti.

Haihtuvien rasvahappojen määrää ja alkaliteettia vertaamalla voidaan päätellä, onko reaktorin alkaliteetti riittävä estämään pH:n vaihteluja. Hyvin

toimivassa prosessissa VFA:n ja alkaliteetin suhdeluvun tulee olla alle 0,25. (Latvala 2009, 36.)

Analyysituloksista laskettu suhdeluku tämän tutkimuksen reaktoreissa oli kaikissa noin 0,1. Tästä voidaan päätellä, että prosessit eivät olleet alttiita mahdollisille pH:n muutoksille, vaan reaktoreiden alkaliteetti oli riittävä. Päätelmää tukee pH-mittausten tulokset, joka on esitetty kuviossa 11 ja liitteessä 6.



Kuvio 11. Reaktoreiden pH-tulokset.

Reaktoreiden pH pysyi koko kokeen suhteellisen vakiona. Reaktoreiden välillä ei voitu havaita eroja pH-arvoissa. Kuviossa 11 havaittava arvojen heilahtelu johtunee mittausepä-tarkkuudesta.

5.4 Muut analyysit

Reaktoreiden poisteista tehtiin lisäanalyysseja ulkopuolisessa laboratorioissa. Analyyssejä varten otettiin näytteet poisteista ennen syötteen polymeeripitoisuuden lisäämistä eli 88 vuorokauden kuluttua kokeen aloituksesta, sekä kokeen lopuksi 102 vuorokauden jälkeen. Poisteista tutkittiin aineita jotka saattaisivat inhiboida mädätysprosessia: sulfaatti, alumiini, rauta, kupari, sinkki ja rikki. (Liite 1)

Alumiinin pitoisuus PAX-reaktorissa poikkesi muiden reaktoreiden poisteista otetuista näytteistä. Verrokki- ja QTH-reaktoreiden alumiinipitoisuus oli 270–460 mg/kg kuiva-ainetta kohti, kun taas PAX-reaktorista otetussa poisteesta pitoisuus oli 3 300 mg/kg kuiva-ainetta kohti.

Analyysituloksen mukaisesta alumiinipitoisuudesta 3 300 mg/kg kuiva-ainetta voidaan muuttaa alumiinin pitoisuus koko poisteen määrälle neste-osa mukaan lukien ja saadaan PAX-reaktorista otetulle poisteelle laskennalliseksi pitoisuudeksi 160 mg/l poistetta. Syötteen sisältämä alumiinipitoisuus voidaan laskea polymeerin alumiinipitoisuudesta sekä polymeerimäärästä syötteessä. Tällöin saadaan syötteelle laskettua pitoisuudeksi 93 mg Al/l syötettä. Johtuen mädätteen kerrostumisesta reaktorin pohjalta otetuissa näytteissä oli todennäköisesti korkeampi kuiva-ainepitoisuus kun

reaktorissa keskimäärin. Jos reduktioksi oletetaan kirjallisuustietojen perusteella noin 50 % (Kuikka 2006, 28; Massé ym. 2000, 209), voidaan todeta poisteen alumiinipitoisuuden olevan samaa suuruusluokkaa kuin syötteen. Tämä todistaa, että alumiinipitoisuus reaktorissa koejakson aikana saavutti maksimipitoisuutensa eikä ympin laimentavaa vaikutusta enää ollut havaittavissa.

Kirjallisuuden mukaan alumiini saattaa inhiboida mädätysprosessissa siten, että se häiritsee mikrobikasvua kiinnittymällä mikrobin soluseinään tai kilpailemalla raudan ja magnesiumin kanssa. Mikrobin sisälle päästessään alumiini voi vaikuttaa solun metaboliaan. (Piña & Cervantes 1996, 312; Cabirol, Barragá, Durán & Noyola 2003, 236–237.)

Tutkimuksissa on havaittu sekä asetogeenien että metanogeenien kärsivän alumiini-inhibitiosta. Alumiinihydroksidi $\text{Al}(\text{OH})_3$ aiheutti 1 000 mg/l pitoisuudessa sekä metanogeenien että asetogeenien aktiivisuuden vähenemistä. Kuitenkin on myös tutkimustietoa siitä, että anaerobit voivat sietää jopa 2 500 mg/l Al^{3+} -pitoisuuksia sopeutuessaan prosessiolosuhteisiin, jossa on korkea alumiinipitoisuus. (Chen, Cheng & Creamer 2008, 4050; Cabirol ym. 2003, 238). Tässä kokeessa PAX-reaktorin alumiinipitoisuus ei ollut edellä mainittujen kirjallisuustietojen perusteella inhiboivalla tasolla.

Muiden analysoitujen inhiboivien aineiden pitoisuudet olivat jokaisessa reaktorissa samalla tasolla. Tästä voidaan päätellä, että aineet päätyivät reaktoreihin syötteenä käytetyn sikalalietteen mukana eikä lisätyissä koagulantteissa. Siksi niiden lähempi tutkiminen ei ollut tämän tutkimuksen kannalta relevanttia.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Tässä tutkimuksessa keskityttiin selvittämään kahden erilaisen koagulantin vaikutuksia mädätysprosessiin. Tärkeää on tutkia myös muiden jätevedenpuhdistuksessa käytettävien apuaineiden vaikutusta.

Kooreaktoreiden tilaa indikoivia analyysituloksia seuraamalla ei voitu havaita eroavaisuuksia reaktoreiden välillä. Kuitenkin kaasuntuotossa tapahtui PAX-reaktorissa noin 10 %:n vähenemä. Jokainen reaktori toimi mikrobiologisesti hyvin ja mitatut arvot vakiintuivat kokeen edetessä hyvälle tasolle.

Tässä tutkimuksessa jäi selvittämättä perimmäinen syy PAX-reaktorin alhaisemmalle kaasuntuotolle. Tehdyistä analyysistä ja niistä saaduista tuloksista ei löytynyt eroavaisuuksia eikä syytä kaasuntuoton vähenemiseen. Reaktoreiden tilaa kuvaavissa analyysissä ei havaittu inhibitioita.

6.1 Päätelmiä muiden tutkimusten pohjalta

Lietepartikkeleiden muodostumista ja niiden kokoa ei tässä työssä tutkittu. Jos PAX-koagulantti muodostaisi suurempia lietepartikkeleita kuin QTH-

koagulantti, se saattaisi vaikuttaa lietteen hydrolysoitumiseen ja sitä kautta kaasun muodostumiseen kuten Campos ym. tutkimuksessaan havaitsivat. Partikkelikokoja pystyttäisiin tutkimaan mikroskoopin avulla, jos halutaan selvittää koagulanttien eroavaisuuksia lisää.

Vastaava flokkautumisilmiö kuin Gossetin tutkimuksessa saattoi tapahtua tässäkin kokeessa. Varsinaista inhiboivaa vaikutusta ei PAX-koagulantilla ollut reaktorin tilaa kuvaavien analyysien perusteella, joten flokkautuminen ja hydrolyysin huonontuminen selittäisivät vähentyneen kaasuntuoton.

Jos PAX-reaktorin kaasuntuoton vähentyminen johtuu koagulantin sisältämän alumiinin inhiboivasta vaikutuksesta, olisi jatkotutkimuksissa mielenkiintoista selvittää pidemmällä koejaksolla, häviääkö inhibiatio mikrobien sopeutuessa mädätteessä vallitsevaan tilaan.

Hydrolyysin heikkenemisen pitäisi näkyä kuiva-aineen reduktion vähene misenä. Tämän kokeen lopuksi tehdyt kuiva-aineen mittaukset (Liite 1) eivät tätä teoriaa tue, mutta saatuja tuloksia kuiva-ainepitoisuuden osalta ei voida pitää luotettavina reaktoreissa muodostuneen kerrostuneisuuden ja riittämättömän sekoituksen takia (Kuva 4, sivu 13).

6.2 Kokeen tulosten soveltaminen laitostasolle

Koska reaktoripoisteesta tehtyjen analyysien avulla ei pystytä löytämään syytä kaasuntuoton vähentymiselle, on laitosmittakaavan biokaasureaktorin tilaa seuraamalla mahdotonta päätellä käytettyjen koagulanttien ja polymeerien vaikutusta kaasuntuottoon. Kaasuntuottopotentiaaliin vaikuttavia syitä laitostasolla on niin paljon, että yksittäisen tekijän vaikutusta on vaikea määrittää. Puhdistamoliete sisältää monia muita inhiboivia tekijöitä: prosessissa käytettyjä muita kemikaaleja, lääkeainejäämiä ja raskasmetalleja. Mahdollinen syötelaadun vaihtelu ja prosessihäiriöt biokaasuprosessissa vaikuttavat heti kaasuntuottomääriin.

Puhdistamolietteitä käyttävien biokaasulaitosten välisiä vertailuja käytössä olevien koagulanttien ja kaasuntuottopotentiaalin suhteen voidaan tehdä, mutta kuten tämän kokeen alussa tehty syötekokeilu osoitti, vaikuttavat kaasuntuottoon paljon myös lietteiden ominaisuudet, joten vertaamalla ei saada luotettavaa tietoa. Jos puhdistamolla vaihdetaan käytössä olevia koagulantteja toisiin, vaatii se todennäköisesti monien prosessivaiheiden uudelleen optimointia ja on siksi työlästä. Ainoa keino löytää ratkaisu kaasuntuoton tehostamiseen lienee tehdä lisää laboratoriokokeita aiheesta.

Mädätyslaitoksilla valitaan koagulantteja ja polymeerejä käyttöön niiden vedenerotuskyvyn, veteen liuenneiden ravinteiden saostamisominaisuuksien sekä käyttökustannusten perusteella. Tämän tutkimuksen perusteella yhdeksi valintaperusteeksi voidaan nostaa myös näiden apuaineiden vaikutus kaasuntuottoon.

6.3 Mädätysjäännös

Mädätysjäännöstä voidaan hyödyntää syötteen alkuperästä ja mädätteen mikrobiologisesta puhtaudesta sekä haitta-ainepitoisuuksista riippuen joko lannoitteeksi, maanparannusaineeksi tai viherrakentamiseen.

Lannoitevalmistekäytölle on tiukimmat raja-arvot sen sisältämien haitta-aineiden suhteen. Lannoitevalmistelaissa on määritelty haitallisten metallien sallitut enimmäispitoisuudet, mutta alumiini ei ole tässä listassa. Tältä osin siis alumiinina sisältävien polymeerien käyttö lietteen kuivauksessa ei rajoita mädätteen jatkokäyttöä. Tässä työssä poisteista tutkituista aineista haitallisten metallien listalla on sinkki ja kupari. Molempien alkuaineiden pitoisuudet kaikissa analysoiduissa näytteissä jäivät alle enimmäispitoisuusrajojen. (MMM asetus 24/11.)

Mädätysjäännöksen vedenpoisto mädätysprosessin jälkeen voi olla haasteellista biopolymeereillä tiivistetyillä lietteillä. Mädätysjäännöksen kuivaukseen käytettävien polymeerien lisäksi veden erottumista edesauttaa jäännökseen päätyneet koagulantit, joita on käytetty ennen mädätysprosessia esimerkiksi jätevedenpuhdistamon aktiivilieteprosessissa tai lietteen tiivistämisessä kiintoainepitoisuudeltaan mädätysprosessiin sopivaksi. Biopolymeerejä käytettäessä tämä etu menetetään, koska biopolymeerit hajoavat ainakin jossain määrin mädätysprosessin aikana ja siirtyvät kiintoaineesta nesteeseen. Näitä nesteeseen muodostuneita biokolloideja, jotka ovat kooltaan alle 10 µm, on pidetty syynä siihen, että tällaisen lietteen kuivausominaisuudet ovat huonontuneet (Novak, Sadler & Murthy 2003, 3137–3140).

LÄHTEET

Ahlgren, J. 3.6.2014. Senior Principal Scientist, Solid-liquid separation, R&D and Technology. Kemira. Sähköpostiviesti.

Cabirol, N., Barragá E.J., Durán, A. & Noyola, A. 2003. Effect of aluminium and sulphate on anaerobic digestion of sludge from wastewater enhanced primary treatment. *Water Science Tehnology* 48, No 6 (2003), 235-240.

Campos, E., Almirall, M., Mtnes-Almela, J., Palatsi, J. & Flotats, X. 2006. Feasibility study of the anaerobic digestion of dewatered pig slurry by means of polyacrylamide. *Bioresource Technology*. 99 (2006), 387-395. Viitattu 12/2014. Saatavilla: http://ac.els-cdn.com/S0960852406006791/1-s2.0-S0960852406006791-main.pdf?_tid=f0dbcb4a-6586-11e4-ae5c-00000aacb35d&acdnat=1415259277_e54b842c62059299fd558ea5f8137da8

Chen, Y., Cheng, J., Creamer, K. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99 (2008), 4044-4064. Viitattu 12/2014. Saatavilla: http://ac.els-cdn.com/S0960852407001563/1-s2.0-S0960852407001563-main.pdf?_tid=11fc55f0-5e8f-11e4-bd97-00000aab0f6c&acdnat=1414493110_576af99b3d439adaf8382c89da3aabd5

Filippenkov, I. 2012. Yhdyskuntalietteen linkouksen ja polymeroinnin optimointi Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Insinööriyö. Viitattu 12/2014. Saatavilla: http://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/38389/Filippenkov_Igor.pdf?sequence=1

Gossett, J., McCarty, P., Wilson, J. & Evans, D. 1978. Anaerobic digestion of sludge from chemical treatment. *Journal Water Pollution Control Federation* 50. No. 3. (1978), 533-542

Grove Advanced Chemicals. 2012. Flox-QTH. Technical Data Sheet.

Grove Agvanced Chemicals. n.d. Let Nature Take Care of Us. Institutional brochure. Viitattu 12/2014. Saatavilla: http://grovechemicals.com/pdf/institucional_brochure.pdf

Hansen, K H., Angelidaki, I. & Ahring, B K. 1998. Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia. *Water Research* 32, No 1 (1998), 5-12.

Karttunen, E. 2004. Vesihuolto 2. Suomen Rakennusinsinöörien liitto RIL ry.

Kemira. 2014. Kemira PAX-XL 100 Polyalumiinikloridiliuos. Tuote-esite.

Kuikka, E. 2006. Teknis-taloudellinen selvitys biokaasupotentiaaleista Seinäjoen seudulla.. Jyväskylän yliopisto. Bio- ja ympäristötieteiden laitos. Pro gradu –tutkielma. Viitattu 12/2014. Saatavilla:

http://www.biokaasuyhdistys.net/docs/Gradu_Essi-Kuikka.pdf

Laine, M. 2013. St1 Biofuels Oy. St1:n Karanojan biokaasulaitoksen esitely 3.10.2013.

Lampinen, A. 2004. Biokaasun tuotannon ja hyödyntämisen perusteet. Dimensio 3/2004. Viitattu 12/2014. Saatavilla:

http://www.kaapeli.fi/~tep/projektit/liikenteen_biopolttoaineet/Dimensio_Biokaasujuttu.pdf

Latvala, M. 2009. Paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT) - Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä. Suomen ympäristökeskuksen julkaisu 24 (2009). Viitattu 12/2014. Saatavilla:

https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/37998/SY_24_2009.pdf?sequence=1

Li, Y., Park, S. & Zhu, J. 2010. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2010), 821–826. Viitattu 12/2014. Saatavilla:

http://ac.els-cdn.com/S1364032110002224/1-s2.0-S1364032110002224-main.pdf?_tid=433c4fd4-74ed-11e4-ab94-00000aab0f6b&acdnat=1416952491_c373b27d9da794d4b8c8d20b6f0389bd

Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista. Asetus nro 24/11. 2011. Liite IV. Viitattu 12/2014. Saatavilla:

http://www.mmm.fi/attachments/elo/newfolder/lannoiteaineet/61fA18BFZ/MMMMa_24_11_lannoitevalmisteista_FI.PDF

Martins, P. 2012. Innovating Project: Natural coagulant produced from the bark of a tree – Green solutions for water treatment. Viitattu 17.10.2014. Saatavilla:

<https://www.linkedin.com/groups/Innovating-Project-NATURAL-COAGULANT-PRODUCED-3900814.S.169703987>

Massé, D.I., Lu, D., Massé, L. & Droste, R.L. 2000. Effect of antibiotics on psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in sequencing batch reactors. Bioresource Technology 75 (2000), 205-211. Viitattu 12/2014. Saatavilla:

<http://www.prairieswine.com/pdf/3225.pdf>

Novak, J.T., Sadler, M.E., Murthy & S.M. 2003. Mechanisms of floc destruction during anaerobic and aerobic digestion and the effect on conditioning and dewatering of biosolids. Water Research. (2003), 37. 3136–3144. Viitattu 12/2014.

Saatavilla: http://ac.els-cdn.com/S0043135403001714/1-s2.0-S0043135403001714-main.pdf?_tid=49a2a1c4-6337-11e4-abff-00000aab0f6b&acdnat=1415005163_e69b1cf80fb9af3cfa02f972b1f3ce95

Novalab. 10.10.2014. Tutkimustodistus.

Piña, R.G. & Cervantes, C. 1996. Microbial interactions with aluminium. *BioMetals* 9 (1996), 311–316.

Salmela, M. & Kymäläinen, M. 2014. Lietemädättämöselvitys. Suomen lietemädättämöjen kuormitustarkastelu. Bioliike-hanke. Viitattu 12/2014. Saatavilla:

<http://www.hamk.fi/tyoelamalle/hankkeet/bioliike/Documents/Suomen%20lietem%C3%A4d%C3%A4tt%C3%A4m%C3%B6t%20-%20raportti.pdf>

Sarpola, A. 13.10.2014. Tutkimus- ja kehitysjohtaja. Oulu Water Alliance ltd. Sähköpostiviesti.

Tonteri, O. 2012. Lisäaineiden vaikutus maissin käsittelyyn biokaasuprosessissa. Jyväskylän yliopisto. Bio- ja ympäristötieteiden laitos. Ympäristötiede ja –teknologia. Pro gradu –tutkielma. Viitattu 12/2014. Saatavilla:

<https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/40990/URN:NBN:fi:jyu-201302261270.pdf?sequence=1>

Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä 888/2006 Liite A, Taulukko 2. Saatavilla:

<http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2006/20060888>

ANALYYSITULOKSIA

Liite 1

		Verrokki		QTH		PAX	
Määritykset		88 pv	102 pv	88 pv	102 pv	88 pv	102 pv
Kuiva-aine	%	4,65	3,07	4,93	4,43	4,83	4,63
Sulfaatti (SO ₄) laskennallinen	mg/kg	23700	25500	23700	24000	21600	21300
Alumiini (Al)	mg/kg	270	230	460	540	3300	4500
Rauta (Fe)	mg/kg	1600	1500	1500	1400	1500	1400
Kupari (Cu)	mg/kg	170	150	<10	150	160	150
Sinkki (Zn)	mg/kg	720	660	<10	630	680	650
Rikki (S)	mg/kg	7900	8500	7900	8000	7200	7100

(Novalab, 10.10.2014)

KAASUNTUOTTO

Liite 2 (1/3)

vrk	l/vrk			l /kg VS d			l/kg VS W		
aloituksesta	F	G	H	F	G	H	F	G	H
1									
2	1,589	1,595	1,562						
3	1,739	1,761	1,644						
4	1,914	2,437	2,301						
5	2,051	2,629	2,494						
6									
7									
8	0,976	1,395	1,288						
9	1,676	2,156	2,055						
10	2,140	2,705	2,562						
11	1,551	2,795	2,617						
12	2,101	2,934	2,753						
13									
14									
15	1,009	1,867	1,717						
16	1,276	2,233	2,233						
17	2,815	2,667							
18	3,090	2,973	2,849						
19	3,213	3,101	3,014						
20									
21									
22	2,061	2,071	1,959	196,254	197,2698	186,6032			
23	2,502	2,399	2,356	238,2857	228,4762	224,381			
24	2,952	2,832	2,74	281,1429	269,7143	260,9524			
25	3,002	2,859	2,973	285,9048	272,2857	283,1429			
26	3,203	3,062	3,137	305,0476	291,619	298,7619	339,8286	330,781	325,4095
27									
28									
29	2,118	2,076	1,987	201,746	197,6825	189,2063			
30	2,590	2,437	2,466	246,6667	232,0952	234,8571			
31	3,002	2,999	2,863	285,9048	285,619	272,6667			
32	3,140	3,202	3,137	299,0476	304,9524	298,7619			
33	3,353	3,331	3,275	319,3333	317,2381	311,9048	351,2381	346,5905	337,1619
34									
35									
36	2,202	2,212	2,238	209,6825	210,6349	213,1111			
37	2,715	2,806	2,726	258,5714	267,2381	259,619			
38	3,165	3,281	3,083	301,4286	312,4762	293,619			
39	3,252	3,406	3,151	309,7143	324,381	300,0952			
40				312,1905	318,4762	294,8571	362,1905	370,8952	357,5048

Lietteen käsittelyssä käytettyjen koagulanttien vaikutus mädätysprosessiin

Liite 2 (2/3)

vrk	l/vrk			l /kg VS d			l/kg VS W		
aloituksesta	F	G	H	F	G	H	F	G	H
41									
42									
43	2,302	2,224	2,082	219,206	211,841	198,318			
44	2,577	2,846	2,548	245,429	271,048	242,667			
45	2,715	3,087	2,74	258,571	294,000	260,952			
46	2,965	3,229	2,877	282,381	307,524	274,000			
47	3,065	3,292	2,987	291,905	313,524	284,476	347,181	364,324	331,410
48									
49									
50	1,939	1,978	1,886	184,667	188,349	179,587			
51	2,465	2,565	2,357	234,762	244,286	224,476			
52	2,677	3,037	2,713	254,952	289,238	258,381			
53	2,915	3,33	2,918	277,619	317,143	277,905	322,648	345,848	316,800
54									
55									
56									
57	1,985	2,22	2,06	189,048	211,460	196,159			
58	2,802	3,075	2,849	266,857	292,857	271,333			
59	2,727	3,356	3,042		319,619	289,714			
60	2,765	3,407	3,096		324,476	294,857			
61	2,902	3,445	3,192		328,095	304,000			
62									
63									
64		2,144	1,968		204,159	187,460			
65	2,414	2,858	2,767	229,905	272,191	263,524			
66	3,215	3,075	2,973	306,191	292,857	283,143			
67	3,24	3,114	3,041	308,571	296,571	289,619			
68	3,24	3,312	3,234	308,571	315,429	308,000		357,905	341,333
69									
70									
71	1,943	2,048	1,927	185,079	195,016	183,524			
72	3,077	3,164	2,932	293,048	301,333	279,238			
73	3,241	3,318	2,945	308,667	316,000	280,476			
74	3,302	3,356	3,042	314,476	319,619	289,714			
75	3,39	3,496	3,123	322,857	332,952	297,429	358,857	370,991	339,486
76									
77									
78	1,964	2,067	1,854	187,079	196,857	176,571			
79	2,952	3,05	2,672	281,143	290,476	254,476			
80	3,228	3,241	2,918	307,429	308,667	277,905			

vrk aloituksesta	l/vrk				l /kg VS d				l/kg VS W		
	F	G	H		F	G	H		F	G	H
81	3,247	3,343	3,014		309,238	318,381	287,048				
82	3,358	3,407	3,069		319,810	324,476	292,286		355,771	366,514	328,286
83											
84											
85	1,947	2,05	1,804		185,460	195,270	171,778				
86	3,215	3,279	2,918		306,191	312,286	277,905				
87	3,165	3,152	2,808		301,429	300,191	267,429				
88	3,253	3,202	2,891		309,810	304,952	275,333				
89	3,3	3,4	3,05		320,000	328,000	294,000		283,435	287,302	256,584
90											
91											
92	1,81	1,859	1,648		172,381	177,016	156,984				
93	2,639	2,744	2,439		251,333	261,333	232,286				
94	2,602	2,603	2,329		247,810	247,905	221,810				
95	2,69	2,781	2,534		256,191	264,857	241,333				
96	2,727	2,757	2,562		259,714	262,571	244,000		306,438	313,543	282,076
97											
98											
99	1,605	1,893	1,703		152,889	180,254	162,222				
100	2,59	2,679	2,371		246,667	255,143	225,810				
101	2,702	2,744	2,507		257,333	261,333	238,762				
102	2,765	2,746	2,575		263,333	261,524	245,238				

AMMONIUMTYPPI

Liite 3

	[mg N/g]		
pv	verrokki	QTH	PAX
25	3,188	3,184	3,159
31	3,203	3,067	3,125
38	3,130	3,079	3,092
45	3,109	3,091	3,029
54	2,984	3,077	2,983
60	2,854	3,125	2,788
67	2,889	2,896	2,869
74	2,872	2,977	2,894
81	2,742	2,856	2,701
88	2,856	2,943	2,846
93	2,764	2,680	2,917
96	2,668	2,843	2,740
100	2,678	2,798	2,640
102	2,487	2,668	2,567

COD_{liukoinen} [gO₂/litra]

Liite 4

pv	verrokki	QTH	PAX
25	3,624	3,672	3,712
31	3,568	3,672	3,688
38	3,6	3,424	3,464
45	3,416	3,184	3,256
54	3,344	3,072	
60	3,384	2,936	2,872
67	3,36	2,944	2,976
74	3,344	2,984	2,888
81	3,504	3,12	2,896
88	3,152	2,952	2,776
93	2,624		2,72
96	2,904	2,344	2,36
100	2,832	2,344	2,376
102	2,872	2,384	2,304

ALKALITEETTI JA VFA

Liite 5

		Alkaliteetti [mg CaCO ₃]				VFA [CaCO ₃ /l]		
pv		verrokki	QTH	PAX		verrokki	QTH	PAX
25		12279,62	12114,35	11984,14		797,4689	796,4123	804,8651
31		10271,65	10381,68	10351,4		772,3746	873,2799	807,5066
38		10171,35	9869,55	9882,536		771,4512	655,8096	673,308
45		10184,86	9922,534	9687,743		772,4656	598,496	670,01
54		9547,072	9645,197	9771,809		664,432	734,9328	643,1296
60		8813,358	8949,222	9093,484		527,9952	526,4736	568,3176
67		9284,188	8760,001	8852,882		581,6448	499,4525	504,6365
74		9329,94	9309,183	8921,94		596,6784	522,4954	504,4032
81		9337,59	9084,63	8814,84		532,9152	597,7152	532,2672
88		8998,486	8885,446	8652,333		533,4336	552,096	506,0621
93		8319,242	8650,826	8570,442		492,6215	502,9453	480,2833
96		8106,726	8314,218	8457,904		493,1251	544,8448	493,3769
100		8344,362	8100,195	7718,874		556,2262	457,3947	457,294
102		7582,723	7867,082	8057,994		464,2437	470,312	493,9057

pH

Liite 6

pV	verrokki	QTH	PAX		pV	verrokki	QTH	PAX
2	8,29	8,31	8,31		57	7,46	7,44	7,43
3	7,88	7,95	7,94		58	7,53	7,54	7,55
4	7,75	7,79	7,81		59	7,65	7,66	7,68
5	7,98	7,91	7,91		61	7,61	7,54	7,53
9	7,83	7,81	7,81		65	7,64	7,66	7,57
10	7,92	7,99	7,96		66	7,72	7,7	7,69
12	8,11	8,1	8,12		67	7,63	7,61	7,6
15	7,69	7,63	7,65		68	7,62	7,63	7,55
16	7,88	7,82	7,82		71	7,52	7,49	7,44
17	7,7	7,76	7,7		72	7,69	7,7	7,64
18	7,98	8,16	8,05		73	7,8	7,77	7,76
19	7,73	7,71	7,73		75	7,61	7,59	7,57
22	7,5	7,49	7,5		78	7,54	7,51	7,5
23	7,74	7,73	7,7		79	7,54	7,53	7,51
24	7,83	7,86	7,81		80	7,62	7,58	7,53
25	8,2	8,09	8,13		82	7,65	7,59	7,56
26	7,94	7,95	7,94		85	7,7	7,68	7,7
29	7,63	7,69	7,68		87	7,71	7,7	7,68
30	8,17	8,04	7,99		89	7,68	7,71	7,68
31	7,9	7,98	7,91		92	7,58	7,58	7,5
32	7,73	7,72	7,7		93	7,87	7,92	7,85
33	7,74	7,73	7,68		94	7,56	7,53	7,5
36	7,54	7,52	7,52		95	7,61	7,59	7,53
37	7,68	7,67	7,62		96	7,73	7,72	7,55
38	7,67	7,72	7,62		99	7,51	7,5	7,45
39	7,71	7,72	7,71		101	7,61	7,55	7,49
40	7,68	7,68	7,7					
43	7,55	7,54	7,53					
44	7,65	7,79	7,63					
45	7,69	7,77	7,75					
46	7,62	7,63	7,6					
47	7,66	7,73	7,75					
50	7,72	7,67	7,64					
51	7,78	7,85	7,79					
52	7,61	7,62	7,57					
53	7,63	7,64	7,59					
54	7,96	8	7,9					